

**BADANIA KULOMETRYCZNE NA WYDZIALE
CHEMII UNIwersYTETU WARSZAWSKIEGO**

COULOMETRIC STUDIES IN THE DEPARTMENT OF
CHEMISTRY OF THE UNIVERSITY OF WARSAW

Zbigniew Galus

*Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: zbiggal@gmail.com*

*Praca została opublikowana w specjalnym numerze
„Wiadomości Chemicznych”, poświęconym pamięci Profesora Stanisława Głęba,
w 70-tą rocznicę Jego urodzin*

Abstract

1. Wiadomości wstępne
 2. Kulometria przy stałym prądzie (miareczkowanie kulometryczne)
 - 2.1. Rozwój miareczkowania kulometrycznego
 - 2.1.1. Zastosowania analityczne
 - 2.1.2. Zastosowania w badaniach fizykochemicznych
 3. Kulometria przy stałym potencjale. Chronokulometria
 4. Woltochronokulometria
- Piśmiennictwo cytowane
-

Zbigniew Galus ukończył studia magisterskie na Wydziale Matematyczno-Fizyczno-Chemicznym Uniwersytetu Łódzkiego (1955). Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (1960). Również na tym Wydziale habilitował się w 1966 roku. Od 2004 roku jest emerytowanym profesorem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Jego zainteresowania naukowe, wymieniając tylko niektóre, obejmowały prace nad mechanizmem i kinetyką różnorodnych reakcji elektrodowych, często przebiegających w nietypowych warunkach. Szczególnie intensywnie były badane przez autora i jego współpracowników mechanizmy reakcji elektrodowych w mieszanym rozpuszczalnikach i stężonych elektrolitach podstawowych. Wiele uwagi autor poświęcił także adsorpcji różnych substratów na elektrodach oraz inhibitowaniu reakcji elektrodowych. Autor zajmował się również problematyką i zastosowaniami wiszącej rtęciowej elektrody kropłowej, a także w późniejszym okresie problematyką ultramikroelektrod.

ABSTRACT

The coulometric studies carried out in the Department of Chemistry of the University of Warsaw have been described.

In the first part of this brief review there were discussed papers in which coulometric titration was used as a main method of the study. In this section the achievements of Stanisław Głąb and his coworkers in that field were shortly described and discussed. Both the use of the coulometric titration in elaboration of a new analytical titration methods and its application to the determination of equilibrium constants of several reactions have been presented.

In the second part, the results obtained with the use of two variants of constant potential coulometry were presented. In the first classical variant, the thickness of the solution layer (d), from which occurs the diffusion to the electrode was much larger than the diffusion layer thickness (δ), $d \gg \delta$. In the second variant inequality $d \ll \delta$ is obeyed. The later case relates to the so-called thin-layer chronocoulometry, when the reactive layer (solution or film on the electrode) is very thin.

Some papers published by the researchers from the Chemistry Department of the University of Warsaw were presented, especially those where thin layers of heavy metal (as iron, nickel, cobalt and others) hexacyanoferrates such as for instance Prussian Blue, were deposited either on platinum, gold, glassy carbon electrodes or on carbon nanotubes. The transport of charge in such layers was briefly discussed.

In the last part, the application of so-called voltchronocoulometry by researchers of the Chemistry Department of the University of Warsaw to the study of different electrode reactions and double layer phenomena is presented.

Keywords: coulometry, coulometric titration, constant potential coulometry, chronocoulometry, thin-layer chronocoulometry, voltchronocoulometry

Słowa kluczowe: kulometria, miareczkowanie kulometryczne, kulometria przy stałym potencjale, chronokulometria, chronokulometria cienkich warstw, woltchronokulometria

Zastanawiając się nad problematyką krótkiej pracy poświęconej chociażby w części dziełu prof. dr hab. Stanisława Głęba, przyjrzałem się bliżej jego działalności naukowej. Obok prac o ogólnym charakterze analitycznym wyróżniały się w jego pracach dwa nurty badawcze o znacznej intensywności. Pierwszy z nich składa się z prac związanych z rozwojem i zastosowaniami elektrod jonoselektywnych i drugi, trzeba przyznać o mniejszym natężeniu niż pierwszy, gromadził prace z zakresu miareczkowania kulometrycznego.

Postanowiłem zająć się tym drugim nurtem jego prac, ponieważ wiąże się on z badaniami chronokulometrycznymi, które były prowadzone w naszej Pracowni Elektroanalizy Chemicznej. Oba nurty kulometryczne, mimo że noszą nazwy, w których pojawia się słowo kulometria, są dość różne i służą różnym celom. Pierwsza metoda – miareczkowanie kulometryczne – jest używana głównie w analizie chemicznej, jednakże dzięki precyzyjnemu miareczkowaniu może być przydatna, między innymi, w wyznaczaniu stałych równowagi reakcji kwasowo-zasadowych, a także równowag reakcji kompleksowania.

Natomiast chronokulometria była przede wszystkim stosowana w badaniach natury reakcji elektrochemicznych, chociaż oczywiście istnieje także możliwość zastosowania analitycznego tej metody.

Krótkie opracowanie zostanie ograniczone do prac i wkładu w różne działy kulometrii wniesionego przez pracowników Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Jednocześnie omówienie tych prac daje okazję do krótkiego przedstawienia osiągnięć w tym zakresie prof. dr hab. Stanisława Głęba, któremu poświęcony jest ten numer Wiadomości Chemicznych.

1. WIADOMOŚCI WSTĘPNE

U podstaw kulometrii jako elektrochemicznej metody opartej na pomiarze ładunku (liczby kulombów) są prawa elektrolizy Faradaya.

Te prawa wiążące ściśle ładunek z ilością elektrolizowanej substancji są słuszne pod warunkiem, że ładunek jest związany tylko z procesem badanej przez nas substancji i że nie przebiegają w czasie tej elektrolizy żadne dodatkowe procesy elektrodowe. Gdy ten warunek jest spełniony, mówimy o 100-procentowej wydajności prądowej. Powodzenie badań kulometrycznych zależy przede wszystkim od spełnienia tego podstawowego warunku. Wtedy w pełni obowiązuje prawo Faradaya wiążące masę (m) elektrolizowanej substancji z ładunkiem (Q), który przepłynął w czasie tej elektrolizy

$$m = \frac{QM}{nF} \quad (1)$$

gdzie F jest stałą Faradaya, n – liczbą elektronów wymienianych w elementarnej reakcji, a M – masą molową reagenta.

Posługując się równaniem (1), można wyznaczyć masę m , a także inne parametry występujące w tym równaniu – M , n , F i Q – jeżeli są znane pozostałe parametry. Z tego wynika, że kulometria może być stosowana zarówno w oznaczeniach analitycznych, jak i w badaniach fizykochemicznych.

Rozpatrując kulometrię, w celu uporządkowania opisu, można dokonać podziału tej metody w zależności od rozwijających się jej kierunków. Dotyczy to także prac kulometrycznych prowadzonych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Ten podział może być wprowadzany w różnoraki sposób. Dla klarowności wywodu i oszczędności miejsca przyjmiemy typowy podział na kulometrię przy stałym potencjale i przy stałym prądzie. Kulometria przy stałym potencjale jest stosowana zazwyczaj w pomiarach parametrów fizykochemicznych, podczas gdy kulometria przy stałym prądzie (miareczkowanie kulometryczne) zazwyczaj w analizie.

2. KULOMETRIA PRZY STAŁYM PRĄDZIE (MIARECZKOWANIE KULOMETRYCZNE)

Trudno jest prowadzić pełną przemianę jakiejś substancji obecnej w roztworze, stosując stałe natężenie prądu i zachowując 100-procentową jego wydajność. Aby doprowadzić taką substancję do prawie 100-procentowej przemiany, reakcja powinna być prowadzona prądem o bardzo małym natężeniu, co bardzo wydłużyłoby jej czas trwania. Przy znacznym natężeniu prądu, w stosunku do stężenia elektrolizowanej substancji, jej stężenie przy powierzchni elektrody może obniżyć się szybko do zera, a potencjał elektrody zmieni się skokowo do wartości, przy której może przebiegać następna reakcja (np. innego reagenta, elektrolitu podstawowego lub rozpuszczalnika) jak w metodzie chronopotencjometrycznej [1]. Dalsza elektroliza badanej (oznaczanej) substancji, mimo że będzie przebiegać, to jednak już przy znacznie niższej wydajności prądowej.

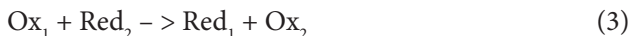
Dlatego prosta kulometria z użyciem prądu o stałym natężeniu może być stosowana tylko w ograniczonych przypadkach, na przykład gdy substancja podlegająca przemianie elektrodowej jest obecna na powierzchni elektrody. Przykładem może tu być reakcja utleniania srebra osadzonego na przewodzącym podłożu.

Przełom i usunięcie tego ograniczenia stałoprądowej kulometrii zostało dokonane w 1938 roku przez Szebelledy i Somogy, którzy w serii prac [2] rozwinęli pośrednie miareczkowanie, w którym oznaczana substancja wchodziła w reakcję z reagentem wytwarzanym na elektrodzie prądem o stałym natężeniu. Aby zilustrować zasadę tego postępowania, założmy, że w czasie miareczkowania zachodzi reakcja utlenienia–redukcji substancji Red_2 z wytworzonym na elektrodzie utleniaczem Ox_1 z substancji Red_1 :



Substancja Red₁, z której generowany jest titrant, powinna być w roztworze w na tyle znacznym stężeniu, aby ciągle na elektrodzie mogła przy stałym natężeniu prądu przebiegać reakcja (2), bez żadnych reakcji ubocznych (100-procentowa wydajność prądowa).

Wytworzony titrant Ox₁ wchodzi w reakcję ilościową redoks z oznaczaną substancją Red₂ zgodnie z równaniem



Dla prostoty przyjęto, że liczby elektronów, n , wymieniane w elementarnych reakcjach obu układów Ox₁/Red₁ i Ox₂/Red₂ są równe. Przykładem klasycznym takiego postępowania może być oznaczanie żelaza(II) za pomocą kulometrycznie generowanego ceru(IV). W tym przypadku $n_1 = n_2 = 1$ (układy Fe^{3+/2+} i Ce^{4+/3+}).

Postępowanie takie ma istotne zalety. Metoda kulometrycznego miareczkowania jest bowiem metodą absolutną z użyciem elektronów jako pierwotnego titranta, a ponadto pozwala ona na wytworzenie i bezpośrednie użycie mało trwałych odczynników miareczkujących, takich jak chlor czy też brom.

Oczywiście, jak w każdym miareczkowaniu, konieczna jest odpowiednia metoda detekcji jego punktu końcowego.

W Polsce metoda miareczkowania kulometrycznego była rozwijana w kilku ośrodkach. W latach 1950. rozwijał ją Kazimierz Sykut z Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej (UMCS), który wyniki swych badań przedstawił w serii artykułów opublikowanych w Annales UMCS, Sectio AA. Prace tam opublikowane złożyły się między innymi na jego rozprawę doktorską obronioną w 1959 roku [3].

Jeszcze wcześniej, bo już w 1954 roku, Kazimierz Kalinowski, wtedy profesor Wydziału Farmacji Akademii Medycznej w Łodzi, opublikował pracę kulometryczną [4], w której jako odczynnik miareczkujący stosowany był elektrochemicznie wytworzony chlor. W następnych latach, samodzielnie lub ze współpracownikami, opublikował on serię prac poświęconych oznaczaniu witamin oraz syntetycznych środków leczniczych. Również w Łodzi, lecz na Uniwersytecie Łódzkim, Włodzisław Jędrzejewski opisał w 1957 roku [5] miareczkowanie kwasu askorbinowego elektrochemicznie generowanym jodem. Kulometryczne prace i oznaczenia były dalej prowadzone w tym ośrodku. Te prace poświęcone miareczkowaniu kulometrycznemu, prowadzone w różnych polskich ośrodkach, były szerzej omawiane przez Małyszko [6].

2.1. ROZWÓJ MIARECZKOWANIA KULOMETRYCZNEGO

Przechodząc do omówienia prac kulometrii stałoprądowej, opublikowanych przez pracowników Uniwersytetu Warszawskiego, trzeba zauważyć, że były one rozwijane później niż w uprzednio wspomnianych ośrodkach, pierwsza bowiem praca w tym zakresie została opublikowana dopiero w 1973 roku [7]. Prace publikowane

przez pracowników UW można podzielić na dwie grupy: prace poświęcone oznaczeniom analitycznym oraz prace związane z badaniami równowag w roztworze. Wszystkie te prace zostały przygotowane w Pracowni Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej UW, kierowanej przez Adama Hulanickiego, w późniejszych latach przez Stanisława Głęba.

2.1.1. Zastosowania analityczne

W zespole prac ściśle analitycznych jest pierwsza, już wspomniana, publikacja z 1973 roku [7], poświęcona spektrofotometrycznemu i kulometrycznemu oznaczeniu wanadu w koksie naftowym. Autorzy w oznaczeniu kulometrycznym zastosowali jako odczynnik żelazo(II), który wchodził w reakcję redoks z wanadem(V). W układzie wskaźnikowym elektroda platynowa była polaryzowana do potencjału +0,67 V (vs SCE), który jest równy potencjałowi punktu równoważności. Uzyskano dobrą zgodność oznaczenia kulometrycznego z wynikiem spektrofotometrycznym. W oznaczeniu kulometrycznym przeszkadzały oczywiście substancje reagujące z żelazem(II).

Później Jędral i Hulanicki [8] wytwarzali Fe(II)–EDTA w kulometrycznym katodowym procesie z Fe(III)–EDTA. Odczynnik ten był wykorzystany do oznaczenia platyny. Oznaczenie było możliwe, ponieważ reakcja kompleksowania zarówno Pt(II) jak i Pt(IV) przez EDTA i Fe(II)–EDTA jest na tyle wolna, że reakcja redoks pomiędzy Pt(IV) i Fe(II)–EDTA zachodzi szybciej niż kompleksowanie jonów platyny.

Autorzy ci [9] opisali także odmienny sposób oznaczania platyny(IV) oparty na dodatku do analizowanego roztworu nadmiaru oznaczonego kwasu askorbinowego. Jego nadmiar był miareczkowany anodowo generowanym jodem z wykorzystaniem biamperometrii do wyznaczenia punktu końcowego.

Również Głęb i Hulanicki zajmowali się kulometrycznym oznaczaniem kilku substancji. Wykorzystali oni [10] glikole etylenowy i propylenowy, a także ich mieszaniny z alkoholem izopropylowym jako środowiska reakcji do oznaczania słabych zasad, które w roztworach wodnych nie są dość mocne, aby mogły być z sukcesem miareczkowane.

Na podstawie literatury i badań własnych kilku układów kwas–zasada typu HA/A⁻ można było wnioskować, że stałe dysocjacji zasadowej w glikolu etylenowym (GE) i propylenowym (GP) mogą być powiązane z ich stałymi w wodzie następującymi relacjami:

$$pK_b(\text{GE}) = pK_b(\text{H}_2\text{O}) - 2 \quad (4)$$

$$pK_b(\text{GP}) = pK_b(\text{H}_2\text{O}) - 1,5 \quad (5)$$

Dla układów typu BH^+/B nie było możliwe sformułowanie podobnych prostych równań. W miareczkowaniach zastosowano jako elektrolit 3-procentowy roztwór $NaClO_4 \cdot H_2O$, który sprzyjał dobrej przewodności roztworu i wydajności generowania, nie zmniejszając znacząco skoku pH w punkcie końcowym, który był wyznaczany za pomocą elektrody szklanej. Wśród miareczkowanych zasad były: wodorowęglany, octany, mrówczany, salicylany, wodoroftalany, monoetyloamina, chinolina i kilka jeszcze słabych zasad. Uzyskano dobre wyniki tych kulometrycznych oznaczeń z wyjątkiem miareczkowania benzyloaminy.

Wydajność generowania jonów OH^- bliska 100% była oznaczana przez miareczkowanie standardowym roztworem wodoroftalanu sodu.

W innej pracy Hulanicki, Głąb i Jędral [11] badali zależność tzw. błędu srebrowego od rozpuszczalności halogenku srebra w oznaczeniach kulometrycznych kwasów w jednokomorowym naczyniu. Ustalono, że błąd srebrowy jest proporcjonalny do ogólnej rozpuszczalności związków srebra i odwrotnie proporcjonalny do gęstości prądu.

Ponieważ główny błąd miareczkowania w takich oznaczeniach wynikał z błędu srebrowego, autorzy dążyli do jego minimalizacji. Błąd ten, jak stwierdzono, był mniejszy od 0,1%, gdy gęstość prądu katodowego była przynajmniej równa $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ta zależność była sprawdzana w roztworach chlorków, bromków i jodków w wodzie, metanolu, etanolu i acetonie. W jednokomorowym naczyniu osad halogenku srebra tworzący się na anodzie w zasadzie nie powinien przeszkadzać w oznaczeniu kwasów przez jony OH^- tworzone na katodzie. Dla wodnych roztworów rekomendowano bromki, bo mniejsza jest rozpuszczalność $AgBr$ niż $AgCl$, a dla roztworów metanolowych najlepsze rezultaty uzyskano z chlorkami. Wtedy liczba jonów srebra dochodzących do katody była nieznacząca i dlatego ich udział w procesie katodowym nie wpływał znacząco na obniżenie 100-procentowej wydajności prądowej.

Hulanicki i Głąb [12] dyskutowali także dodatkowo warunki powstawania błędu srebrowego, ustalając prostą liniową zależność pomiędzy wzrostem tego błędu i wzrostem rozpuszczalności $AgBr$, wywołanym rosnącym stężeniem bromków.

Głąb i Hulanicki [13] opisali także kulometryczne oznaczanie ditlenku węgla, stosując alkalimetryczne miareczkowania CO_2 zaabsorbowanego w roztworze monoetanoloaminy.

Badane były i optymalizowane procesy miareczkowania w kilku różnych rozpuszczalnikach. Podczas kulometrycznego generowania zasady stosowany był 0,1 mol/L roztwór bromku tetrametyloamonowego w tych rozpuszczalnikach. W miareczkowaniach w obwodzie wskaźnikowym stosowano elektrodę szklaną i antymonową do pomiarów zmian pH. Co istotne, z krzywych miareczkowania wyznaczano stałe autoprotolizy mieszanych rozpuszczalników i stałe protonowania monoetanoloaminy. Służyło to doborowi optymalnych warunków miareczkowania. Metodę wykorzystano do oznaczania sumarycznej zawartości węgla w wodach naturalnych.

Z Pracowni Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej wyszło także kilka dalszych prac opisujących oznaczenia niektórych jonów i substancji. Hulanicki i współpracownicy [14] opisali kulometryczne oznaczanie małych ilości chlorków za pomocą jonów srebra generowanych w mieszanych rozpuszczalnikach wody z 50 i 90% etanolu, acetonu i kwasu octowego. Najlepsze wyniki uzyskano w 90-procentowym etanolu. W badaniach stosowano kilka metod oznaczania punktu końcowego. Mimo że iloczyn rozpuszczalności był najmniejszy w 90-procentowym kwasie octowym i acetonie, jednak ze względów praktycznych oznaczania w tych środowiskach nie rekomendowano.

Pawłowski i Jędral [15] opisali uproszczone oznaczanie małych ilości wody kulometrycznie generowanym jodem (odczynnik K. Fischera) z potencjometryczną detekcją punktu końcowego.

Ślady wody oznaczano w osuszonych rozpuszczalnikach – metanolu, eterze, benzenie, DMF, i w nasyconych wodą benzenowych roztworach amin i kwasów organicznych.

Ślady wody były także oznaczane kulometrycznie [16] w suchych materiałach pochodzenia roślinnego (suszone owoce). Oznaczenie sumy wody i kwasu askorbinowego prowadzono za pomocą odczynnika Karla Fischera, a kwas askorbinowy oznaczano zmodyfikowaną metodą. Jako metodę porównawczą stosowano suszenie termiczne w temp. 95°C. Ta metoda prowadziła do wyników różniących się o $\pm 10\%$ od wyników oznaczeń kulometrycznych.

Ten sam zespół autorów [17] opracował kulometryczną metodę oznaczania wilgoci w suchych materiałach roślinnych zawierających lotne oleje. W jednym postępowaniu woda i różne substancje o redukującym charakterze były oznaczane odczynnikiem Fischera, a w drugim stosowano odczynnik bez udziału SO_2 w celu oznaczenia tylko reduktorów. Błąd oznaczenia wody był równy około 5%. Ponieważ metoda porównawcza suszenia termicznego w temp. 85–110°C nie prowadziła do jednoznacznych wyników, autorzy postulowali oznaczanie kulometryczne wody w ekstraktach metanolowych suchych materiałów roślinnych jako metodę uniwersalną.

Wreszcie Pawłowski i współpracownicy [18] opisali metodę kulometrycznego oznaczania wolnych kwasów w tłuszczach. Do oznaczania wykorzystano, z dobrym wynikiem, zewnętrznie kulometrycznie generowane jony OH^- i elektrodę szklaną do detekcji punktu końcowego. Ta konkluzja dotycząca dobrej jakości oznaczania została ustalona na podstawie porównania z wynikami alkacymetrycznego miareczkowania objętościowego z użyciem mianowanego roztworu KOH.

2.1.2. Zastosowanie w badaniach fizykochemicznych

Hulanicki [19] dyskutował zastąpienie wody jako rozpuszczalnika przez niewodne lub mieszane rozpuszczalniki. Mogą wtedy być analizowane niektóre sub-

stancje nierozpuszczalne w wodzie, możliwe jest także wykorzystanie reakcji, które w wodzie przebiegają w niedostatecznym stopniu lub wcale nie są obserwowane.

Dla wielu substancji i rozpuszczalników różnorakie ich własności, w tym kwasowo-zasadowe, są znane i to jest powód ich szerokiego stosowania w alkalimetrycznych, kulometrycznych miareczkowaniach w niewodnych rozpuszczalnikach. Natomiast inne typy oznaczeń kulometrycznych oparte na przykład na reakcjach redoks czy osadzania osadów, są używane w takich środowiskach niezbyt często, z wyjątkiem miareczkowań opartych na reakcjach bromowania związków organicznych. Sytuacja jest szczególnie złożona w przypadku mieszanych rozpuszczalników, których własności nie są często prosto powiązane z własnościami składających się na nie czystych rozpuszczalników. W pracy został dokonany przegląd prac poświęconych kulometrycznemu miareczkowaniu w różnych rozpuszczalnikach.

Zastosowanie miareczkowania kulometrycznego do oznaczania stałych protonowania kwasów i zasad było rozwijane przez Głąba i współpracowników [20], ze względu na prostotę, precyzję i dokładność tej metody. Takie oznaczanie jest szybkie i wymaga tylko jednej kalibracji roztworu mocnego kwasu w tym samym rozpuszczalniku (i tej samej sile jonowej), w którym jest badany kwas (zasada). Proponowane postępowanie ma szczególnie znaczne zalety w przypadku mieszanych i niewodnych rozpuszczalników mających amfiprotyczną naturę. Poprawność metody była sprawdzana w wyznaczeniu stałych protonowania szeregu kwasów i zasad w wodzie, 95-procentowym etanolu i glikolu etylenowym. W większości przypadków uzyskano wyniki zgodne z literaturą w granicach błędu eksperymentalnego.

Głąb i Nowicka [21] opracowali procedurę kulometrycznego miareczkowania małych ilości i objętości kwasów i zasad z rozdzieloną szklą porowatą przestrzenią katodową i anodową. Postępowanie zostało wykorzystane do mikrokulometrycznego oznaczania stałych protonowania kilku alkaloidów wyizolowanych w małych ilościach z grążela żółtego. Wcześniej metodę testowano na dobrze znanych układach. Stosowano w oznaczeniu mieszaniny acetonu z wodą (80 + 20), a jako sensor pH elektrodę szklaną.

Zastosowanie niewodnych i mieszanych rozpuszczalników w badaniach fizykochemicznych wymaga znajomości ich stałych autoprotolizy. Dlatego Głąb i Hulanicki [22] zajęli się tym zagadnieniem, stosując do wyznaczenia tych stałych miareczkowanie kulometryczne. Stałe autoprotolizy zostały wyznaczone dla glikolu etylenowego – wartości 15,65 oraz 15,57 (lit. 15,7), metanolu 16,65 i 16,49 (lit. 16,7) oraz wody 13,98 i 14,01 (lit. 14,0). Pierwsza z wyznaczonych wartości uzyskana została przez autorów w naczyniu jednokomorowym, a druga w dwukomorowym, w nawiasach podano zaś wartości literaturowe. Lepszą zgodność z literaturowymi wynikami uzyskano, stosując naczynie jednokomorowe. Stałe autoprotolizy były obliczone z potencjałów mierzonych w czasie miareczkowania mocnego kwasu (dodanego lub generowanego kulometrycznie) kulometrycznie generowaną zasadą.

Głąb i współpracownicy [23] zastosowali także kulometryczne miareczkowanie w badaniach równowagi w układach jon metalu–ligand, gdy ligand wykazuje protolityczne właściwości. W alkalimetrycznych miareczkowaniach protonowanej formy

ligandu, w celu wyznaczenia jego stałej protonowania, stosowano mocną zasadę generowaną kulometrycznie.

W celu sprawdzenia stosowalności miareczkowania kulometrycznego (mocną generowaną zasadą) do wyznaczenia stałych trwałości kompleksów badano początkowo, dla porównania, równowagi w dobrze rozpoznanych układach. Po uzyskaniu dobrych wyników autorzy wyznaczyli stałe trwałości kompleksów wapnia i magnezu ze składnikami biologicznie ważnych buforów, które wyznaczono w eksperymentalnych warunkach stosowanych w analizie klinicznej (siła jonowa 0,16 mol/L i 37°C).

Problematyka wyznaczenia stałych trwałości kompleksów wapnia i magnezu z biologicznie ważnymi ligandami z użyciem miareczkowania kulometrycznego była także rozwijana w kolejnej pracy Głęba i współpracowników [24]. W czasie badań miareczkowano protonowany ligand elektrogenerowaną mocną zasadą. Dzięki temu wyznaczono stałe protonowania K_H , a dalej stałe trwałości β_{ML} . Warunki prowadzenia badań jonowej równowagi, metodą miareczkowania kulometrycznego w mikroskali, były określone w pracy omówionej już uprzednio [12]. Metoda ta może być stosowana w badaniach, gdy objętości roztworu są nawet rzędu 1 mL, a stężenia rzędu 10^{-3} mol/L.

W ostatnim czasie (2015) problematyka miareczkowania kulometrycznego została na nowo podjęta na Wydziale Chemii UW [25] w związku z rozwojem i zastosowaniami mikrosfer poliakrylowych, które między innymi mogą znaleźć zastosowania w analityce. Szczególnie w zastosowaniach analitycznych są interesujące mikrosfery zawierające grupy aminowe, hydroksylowe, czy też karboksylowe, jednakże pod warunkiem, że będzie dokładnie oznaczona liczba tych grup. Przykładem takich układów mogą być mikrosfery kopolimerowe, utworzone z akrylanu *n*-heksylu oraz kwasu metakrylowego, które zawierają relatywnie małą liczbę grup karboksylowych. Oznaczenie tych grup prowadzono kulometrycznie, gdy na katodzie platynowej stałym prądem były generowane jony OH^- , które wchodziły w reakcje z tymi grupami. Punkt końcowy był określany za pomocą elektrody szklanej. Na srebrnej anodzie zachodził proces równoważny rozpuszczania srebra, w roztworach KCl z wytworzeniem na anodzie AgCl.

Te badania dowodzą, że miareczkowanie kulometryczne jest metodą ciągle żywą i rozwijaną na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, z perspektywą dalszego rozwoju w badaniach nowych układów i środowisk. Sprzyjają temu niezwykła precyzja i dokładność tej metody, jest to bowiem metoda absolutna oparta na stałej Faradaya jako standardzie, który eliminuje potrzebę użycia innych standardów. Inną zaletą jest możliwość wytwarzania mało trwałych odczynników, takich jak Ag(II), Cu(I), chlor, czy też brom. Należy jednak dbać o warunki, aby proces generowania odczynników przebiegał ze 100-procentową wydajnością prądową.

3. KULOMETRIA PRZY STAŁYM POTENCJALE. CHRONOKULOMETRIA

Kulometria przy stałym potencjale była wykorzystywana już dawno, a uzyskane wyniki przyczyniły się do powiązania przepływającego ładunku z liczbą moli elektroredukowanej lub elektroutlenianej substancji. W późniejszych latach kulometria przy stałym potencjale była wykorzystywana do oznaczania liczby elektronów wymienianych z elektrodą w procesie elektrodowym przez reagujące na elektrodzie cząsteczki lub jony. W tym celu posługiwano się równaniem (1), w którym wszystkie parametry poza n musiały być znane.

Elektroliza mogła obejmować albo całą substancję zawartą w niewielkim naczynku elektrolitycznym, albo też jej część, gdy stężenie było zmniejszone od początkowej do mniejszej końcowej wartości, a płynący w czasie takiej przemiany ładunek był mierzony kulometrem. Takie postępowanie Kemula i Cisak [26] zastosowali do wyznaczenia liczby n procesu elektroredukcji gameksanu. Długotrwałą elektroredukcję tego związku prowadzono na kapiącej elektrodzie rtęciowej, co prowadziło do obniżenia stężenia substratu w małym naczynku z 10^{-3} do $6,1 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Ponieważ znana była objętość roztworu i zmiana stężenia związku wywołana elektrolizą oraz wyznaczony był płynący wtedy ładunek, można było wyznaczyć $n = 6$ dla elektroredukcji tego związku. Podobnie wyznaczono liczby elektronów $n = 1, 1,2$ i $1,25$ odpowiadające procesom 3 fal elektroredukcji 1,1,4,4-tetrafenylobutatrienu [27].

W późniejszych latach zaczęto stosować nową odmianę kulometrii przy stałym potencjale, która polegała na pomiarze zmian ładunku w czasie, gdy proces elektrolizy był prowadzony na małej elektrodzie. Metoda ta jest zwana chronokulometrią [1]. Są dwie zasadnicze odmiany tej metody – pierwsza, w której potencjał, po skokowej zmianie od początkowej wartości, jest utrzymywany na stałej wartości podczas całego dość krótkiego pomiaru (zazwyczaj nieprzekraczającego 1 minuty) i druga wersja, rozpoczynająca się jak pierwsza, lecz dalej po krótkim pierwotnym procesie, na przykład elektroredukcji, następuje znów skokowy powrót potencjału do początkowej wartości. Następuje wtedy utlenienie produktu redukcji, wytworzonego podczas pierwszego skoku potencjału. Ta druga wersja ma pewną zaletę, ponieważ ładunek przeładowania warstwy podwójnej Q_b , którym obciążony jest ładunek w pierwszej wersji metody, jest wykasowany, ponieważ po drugim skoku potencjału elektroda powraca do początkowego stanu warstwy podwójnej.

Szczególnie pierwszy wariant metody chronokulometrycznej z pojedynczą zmianą potencjału był niejednokrotnie stosowany przez pracowników Wydziału Chemii UW, głównie w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej.

Nie wnikając w szczegółowe rozważania podstaw metody, które są szerzej opisane w literaturze [1], przypomnę, że gdy dyfuzja do płaskiej elektrody przebiega z grubej warstwy pozostającego w spokoju roztworu, równanie opisujące zmianę ładunku w czasie ma postać

$$Q(t) = Q_b + \frac{2nFD^{1/2}C^0 t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (6)$$

W tym równaniu A oznacza powierzchnię płaskiej elektrody, C^0 i D odpowiednio stężenie i współczynnik dyfuzji reagenta, n – jak poprzednio liczbę elektronów wymienianych w elementarnym procesie, t – czas chronokulometrycznego procesu, a Q_b – ładunek przeładowania warstwy podwójnej.

Grubość warstwy roztworu sąsiadującego z elektrodą (d) nie musi być zbyt duża, szczególnie gdy czas elektrolizy jest krótki albo współczynnik D bardzo mały, aby równanie (6) mogło być stosowane. Spełniona powinna być nierówność $d \gg \delta$, gdzie δ jest grubością warstwy dyfuzyjnej [$\delta = (\pi Dt)^{1/2}$].

Jeżeli ten warunek nie jest spełniony i δ jest porównywalne, co do grubości, z d , wtedy zmiana ładunku w czasie jest opisywana złożonym równaniem [28], trochę trudnym do stosowania w praktyce.

Prostą formę uzyskuje znów opis zmian ładunku w czasie, gdy $d \ll \delta$ (przypadek cienkowarstwowej elektrolizy). Wtedy w przybliżeniu zależność ładunku od czasu przyjmuje postać

$$\left| \ln \left(\frac{Q_l - Q(t)}{Q_l} \right) \right| = \frac{\pi^2 Dt}{d^2} \quad (7)$$

W równaniu (7) Q_l oznacza ładunek graniczny, osiągnąć gdy następuje pełna przemiana elektrolizowanej substancji zawartej w cienkiej warstwie.

Badania chronokulometryczne, mimo że prowadzone od dawna, uzyskały w ostatnich latach przyspieszenie, szczególnie gdy zaczęto badać reakcje elektrodowe reaktywnych cienkich warstw. Takimi warstwami intensywnie badanymi na Wydziale Chemii UW były, między innymi, warstwy heksacyjanożelazianów metali, osadzone na różnych przewodzących podłożach. Badania chronokulometryczne były bardzo pomocne w rozpoznaniu natury takich warstw, a szczególnie ich reaktywności i dynamiki transportu ładunku, zarówno elektronowego jak i jonowego.

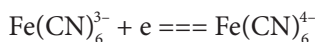
Proces chronokulometryczny bardzo cienkiej warstwy, która może w pełni reagować w czasie pomiaru, prowadzi także do dokładnego wyznaczenia ładunku procesu elektrodowego substancji zawartej w tej warstwie, a w konsekwencji, znając n , do określenia liczby milimoli reaktywnej substancji w warstwie. Pomiar ten jest prosty i dokładny.

W badaniach warstw heksacyjanożelazianów metali osadzonych zazwyczaj albo na elektrodzie platynowej, albo na elektrodach węglowych (węgiel szklisty) stosowane były w interpretacji wyników i w obliczeniach obie zależności (6) i (7). Gdy stosowane było równanie (6), a przestrzeń dyfuzyjna była znaczna ($d \gg \delta$), wyznaczano parametr $D^{1/2}C^0$ z nachylenia liniowej zależności $Q(t)$ od $t^{1/2}$. Liniowość takiej zależności potwierdzała poprawność stosowalności tego równania, a przecięcie prostej z osią ładunku prowadziło do wyznaczenia ładunku Q_b , dając informacje

o warstwie podwójnej. Uzyskanie parametru $D^{1/2}C^0$ z nachylenia prostej jest łatwe, ponieważ pozostałe parametry wpływające na nachylenie zależności $Q-t^{1/2}$ albo są znane, albo mogą być dokładnie wyznaczone z niezależnego pomiaru. W przypadku roztworu C^0 jest dokładnie znane i współczynnik dyfuzji D może być dokładnie wyznaczony.

Jednakże wyznaczenie współczynnika D z parametru $D^{1/2}C^0$ w przypadku reaktywnej warstwy może być obciążone znaczącym błędem. Wiąże się to z koniecznością oszacowania stężenia reaktywnej substancji w warstwie. W przypadku warstw heksacyjanożelazianów jest to stężenie jonów $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ lub $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ w zależności od tego, w jakim stanie jest warstwa – utlenionym czy też zredukowanym.

W procesie przeniesienia ładunku w warstwie, mimo że reakcja zachodzi pomiędzy jonami heksacyjanożelazianowymi



to jednak przeniesieniu elektronu musi towarzyszyć przeniesienie jonu, aby zachować lokalną obojętność warstwy.

Ponieważ podczas badania takich warstw jako elektrolity podstawowe stosowano sole metali pierwszej grupy układu okresowego, kationy tej grupy (często K^+) będą poruszać się w warstwie, wchodząc do niej lub ją opuszczając w zależności, czy zachodzi proces elektrodukcji czy też elektROUTLENIA. Zasada zachowania obojętności warstwy prowadzi do wniosku, że nawet przy potencjalnie szybkim przeniesieniu elektronu przeniesienie ładunku w warstwie może być regulowane małą szybkością dyfuzji kationu w warstwie.

Przybliżone oszacowanie stężenia jonów $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ lub $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ może być dokonane, na przykład, na podstawie oszacowania grubości warstwy heksacyjanożelazianu osadzonego na przewodzącym podłożu, a także znajomości gęstości heksacyjanożelazianu osadzonego w postaci warstwy na elektrodzie. W dotychczas opublikowanych pracach zazwyczaj przyjmowano na podstawie wcześniejszych oszacowań, że stężenie to jest równe 0,6 mol/L. Między innymi takie założenie zostało przyjęte przez Kuleszę i współpracowników [29] w badaniach transportu ładunku w błękitcie pruskim (BP). Z analizy prostoliniowych zależności $Q-t^{1/2}$ w oparciu o równanie (6) i założeniu stężenia $C^0 = 0,6$ mol/L wyznaczono wartości $D_{\text{ef}} = 3 \cdot 10^{-9}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla procesu elektrodukcji i znacznie większą wartość $D_{\text{ef}} = 2 \cdot 10^{-8}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla procesu utlenienia. Te badania prowadzono w obecności 0,5 mol/L K_2SO_4 , a więc jony K^+ ulegały przemieszczeniu w warstwie.

W podobny sposób [29] badano dynamikę transportu ładunku w heksacyjanożelazianie nikielu(II) (NiHCNFe) [30]. Też przy założeniu $C^0 = 0,6$ mol/L uzyskano dla tego związku wartości D_{ef} zbliżone dla obu procesów: $5 \cdot 10^{-9}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (utlenienie) i $6 \cdot 10^{-9}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (elektrodukcja).

Badana była [29] także dynamika propagacji ładunku (D_{ef}) w dwuwarstwach heksacyjanożelazianów BP oraz NiHCNFe , osadzonych na przewodzącym podłożu, przy czym warstwa wewnętrzna była utworzona przez błękit pruski. W takiej dwu-

warstwie szybkość ogólna procesu powinna być kontrolowana przez szybkość przeniesienia ładunku w warstwie o wolniejszej jego propagacji. Uzyskane wartości D_{ef} równe $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ i $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ odpowiednio dla procesu redukcji i utlenienia, są w dobrej zgodzie z wartościami podanymi uprzednio dla pojedynczych warstw. Ponadto można sądzić, z dość dobrej zgodności tych wartości, że nie było istotnych ograniczeń na granicy faz BP/NiHCNFe.

Chronokulometria została wykorzystana także [31] do wyznaczania szybkości transportu ładunku w układzie, w którym NiHCNFe był osadzany na poli(3,4-etylenodioksytiofenie) lub na polimerze PEDOT. Osadzane warstwy miały ograniczoną grubość, czego dowodzi dążenie ładunku do stałej wartości przy dłuższych czasach trwania chronokulometrycznego procesu. Jednakże gdy czas tego procesu był znacznie krótszy od 1 sekundy, ustalono, że zależność $Q-t$ była opisana dobrze równaniem (6). Pomiary i obliczenia wykazały, że wielowarstwowe układy, w których NiHCNFe był związany z PEDOT-em, charakteryzował się największą wartością parametru $D_{ef}^{1/2} C^0$. Może to wynikać z obecności w warstwie polimeru przewodzącego (PEDOT) i ściślejszego upakowania. Porównując uzyskaną wartość D_{ef} (przy $C^0 = 0,6 \text{ mol/L}$) dla samego NiHCNFe, równą $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, z wartością uzyskaną dla NiHCNFe powiązanego z PEDOT-em, stwierdzono wzrost D_{ef} do wartości $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ta wartość jest także większa od szybkości transportu ładunku w NiHCNFe osadzonym na węglu szklistym [$(5-6) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] [30].

Szybkość przeniesienia ładunku w NiHCNFe była badana [30] również w roztworach zawierających 0,50 mol/L chlorki litowców: LiCl, NaCl, KCl, RbCl i CsCl w czasach trwania chronokulometrycznego impulsu od 50 do 100 ms. Heksacyjanożelazian nikiel(II) był wybrany do tych badań ze względu na strukturę tego związku otwartą na transport jonów metali alkalicznych różnych rozmiarów. D_{ef} wyznaczano na podstawie chronokulometrycznych zależności Q vs $t^{1/2}$ rejestrowanych zarówno dla procesów utleniania jak i redukcji. Uzyskane wartości D_{ef} wzrastały od $1,16 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ i $0,63 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla litu do maksymalnych wartości $5,06 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ oraz $6,06 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla K^+ , aby znów obniżyć się do $0,51 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ i $0,56 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla Cs^+ . Pierwsze wartości D_{ef} dla poszczególnych jonów uzyskano badając proces utlenienia, a drugie badając proces elektrodredukcji.

Te zmiany D_{ef} zachodzące ze zmianą natury jonu alkalicznego, który dyfunduje w sieci, a także różnice D_{ef} w procesach elektrodredukcji i elektroutlenienia były omawiane przez autorów.

Badany był także [30] wpływ potencjału na szybkość transportu. Szczegółowe badania tego wpływu w 0,5 mol/L KCl wykazały znaczne zmniejszenie D_{ef} (o około rząd wielkości) do około $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ przy potencjale 0,62 V, który jest bliski potencjału formalnego badanego układu. Przy potencjałach zarówno bardziej jak i mniej dodatnich obserwowany był istotnie zależny od potencjału wzrost D_{ef} . Może to dowodzić, zdaniem autorów, że transport ładunku jest kontrolowany dyfuzją przeciwjonów (K^+), które przy potencjałach formalnych silniej oddziałują z matrycą heksacyjanożelazianową.

W innej, wcześniej opublikowanej, pracy Kulesza i współpracownicy [32] wykazali, że D_{ef} zależy także od natury anionu soli. Badaniami objęto NiHCNFe w obecności 0,25 mol/L K_2SO_4 i 0,50 mol/L KCl, uzyskując D_{ef} równe $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (K_2SO_4) oraz $5,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (KCl).

Chronokulometria była także użyta [33] do badania i charakteryzowania transportu ładunku w hybrydowych warstwach utworzonych z polianiliny i NiHCNFe. Stwierdzono, że w przypadku dość grubych warstw ($1,3 \mu\text{m}$) osadzonych na węglu szklistym D_{ef} jest rzędu $(1-2) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a więc jego wartość jest trochę większa niż $(4-6) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, obserwowana dla o rząd wielkości cieńszych warstw NiHCNFe. W oznaczeniach posługiwano się równaniem (6). Należy jednak pamiętać, że w tym układzie istnieją dwa typy aktywnych, pod względem redoks, fragmentów warstwy, co komplikuje do pewnego stopnia mechanizm transportu.

Również równanie (7) było wykorzystywane w ocenie szybkości transportu ładunku przez pracowników Wydziału Chemii UW [34]. Badano zachowanie nanostruktur heksacyjanorutenianu nikiel(II) osadzonego na wielościennych nanorurkach węglowych. Na podstawie nachylenia liniowych zależności $\ln [(Q_L - Q)/Q_L]$ od t uzyskano parametr $\pi^2 D_{ef}/d^2$. Ponieważ rejestrowane woltamperometryczne zależności miały kształt pików (w kształcie dzwonu), średnia wartość grubości warstwy, d , była ustalana przez zastosowanie równania prądu pikowego dla elektrolizy cienkowarstwowej. Wymagało to przyjęcia określonego stężenia substancji aktywnej w warstwie (NiHCNFe). Jak we wcześniejszych pracach, przyjęto $C^0 = 0,6 \text{ mol/L}$. Przy tych parametrach i założeniach uzyskano $D_{ef} = 3,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Stwierdzono, że taka kompozytowa elektroda wykazuje duże powinowactwo do jonów Cs^+ , nawet w obecności dużego nadmiaru (10^4) jonów sodu.

Można przypuszczać, że wzrastające zastosowanie, w wielu procesach elektrochemicznych i elektrokatalitycznych, elektrod mających charakter nanostrukturalny, w których efektywnymi elektrodami są i zapewne będą reaktywne cienkie warstwy osadzone na przewodzących nanostrukturach (na przykład na nanorurkach węglowych), będzie prowadzić w nadchodzących latach do wzrostu zainteresowania chronokulometrią cienkowarstwową o ograniczonym obszarze dyfuzyjnym. W tym przypadku z eksperymentu można łatwo i dokładnie wyznaczyć parametr D_{ef}/d^2 . Istotnym problemem, w celu ostatecznego wyznaczenia współczynnika D_{ef} , jest znajomość efektywnej grubości warstwy – d . Znaczącym czynnikiem staje się wtedy także jednorodność pokrycia reaktywną substancją tych nanostruktur.

4. WOLTOCHRONOKULOMETRIA

Metoda ta łączy sposób polaryzacji elektrody charakterystyczny dla polarografii pulsowej z pomiarem, w czasie trwania pulsu, ładunku zamiast pomiaru prądu. Zarówno polarografia pulsowa normalna jak i woltochronokulometria były stosowane przy użyciu kropłowej elektrody rtęciowej lub statycznej elektrody rtęciowej,

a każdy kolejny impuls potencjału był przykładany do nowej kropli rtęci, w tym samym momencie jej życia.

Przypomnę, że są dwa zasadnicze warianty tych metod. W pierwszym elektroda jest utrzymywana przy stałym początkowym potencjale, niewystarczającym do wywołania reakcji elektrodowej. Po rozpoczęciu pomiaru impulsy potencjału stają się w procesie elektroredukcji coraz bardziej ujemne, a w procesie utlenienia coraz bardziej dodatnie, aż do osiągnięcia ładunków lub prądów granicznych. Każda nowa kropla rtęci jest polaryzowana jednym impulsem o rosnącej z kropli na kroplę amplitudzie. Czas trwania impulsu jest regulowany w woltochronokulometrii od kilku do kilkudziesięciu milisekund i w tym czasie dokonywany jest pełny pomiar ładunku. W chronokulometrze, który był skonstruowany w latach 1970. na Wydziale Chemii UW w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej na podstawie idei rozwiniętych wcześniej [35] i rozwiązań stosowanych w laboratorium L. Giersta w Uniwersytecie Wolnym w Brukseli [36], była możliwość eliminowania ładunku, który przepływał w ciągu pierwszej milisekundy. To postępowanie zmniejszało trochę ładunek pochodzący z reakcji elektrodowej, ale jego celem była istotna eliminacja z pomiaru ładunku związanego z przeładowaniem warstwy podwójnej Q_d . Ładunek ten, szczególnie gdy stężenie elektrolitu podstawowego nie było zbyt małe, powinien bardzo szybko zmniejszać się w czasie.

Ten sposób polaryzacji elektrody prowadzi do uzyskania zależności ładunek-potencjał przypominających kształtem fale rejestrowane w klasycznej polarografii. W polarografii były to zależności prądu od potencjału, w woltochronokulometrii zależności ładunku od potencjału, ładunku mierzzonego przy stałym czasie trwania pulsu. Chronokulometr, który był stosowany w takich badaniach, zbudowany w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej przy efektywnym udziale J. Lipkowskiego, umożliwiał pracę przy różnych ustalonych czasach integracji od 4 ms do 100 ms z pośrednimi czasami 16, 25, 36, 49, 64 i 81 ms. Dzięki takiemu urządzeniu można było badać wiele złożonych procesów elektrodowych przy stosowaniu różnych czasów integracji prądu. Można było tworzyć nawet trójwymiarowe zależności ładunku elektrolizy od potencjału i czasu integracji prądu.

Natomiast we wspomnianej drugiej wersji metody potencjał początkowy był dobierany w obszarze prądu granicznego pierwotnego procesu. Jeżeli w pierwszej wersji badany był proces elektroredukcji, a potencjał stopniowo w czasie był zmieniany do coraz bardziej ujemnych wartości, przy których stężenie formy utlenionej na powierzchni elektrody było równe zero, to w drugiej wersji potencjał od stałej ujemnej wartości był zmieniany w kierunku dodatnich wartości. Ten sposób rejestrowania krzywych woltochronokulometrycznych prowadził więc do uzyskania zależności $Q-E$ o kształcie fal dla procesów anodowego i katodowego, których analiza pozwoliła na sporządzenie zależności Tafela i dalej na wyznaczenie parametrów kinetycznych badanych reakcji elektrodowych. Takie zależności woltochronokulometryczne, rejestrowane szczególnie przy krótkich czasach integracji prądu, 4 ms i 9 ms, poszerzały możliwość wykorzystania tej metody w badaniach kinetyki

zarówno elektrodowej jak i kinetyki związanych z procesami elektrodowymi reakcji chemicznych.

Pod tym względem możliwości woltochronokulometrii są w zasadzie identyczne z możliwościami normalnej polarografii pulsowej. Jednakże zaletą woltochronokulometrii jest dokładny pomiar ładunków związanych z reakcją elektrodową, a także pomiar ładunku przeładowania warstwy podwójnej Q_b . Ten ładunek (Q_b) może być wyznaczany dokładnie przez pomiar sumarycznego ładunku przy kilku czasach integracji, bez odrzucenia ładunku pierwszej milisekundy, a następnie odczytany z zależności Q vs $t^{1/2}$. Linia prosta w tym układzie odcina na osi rzędnych ładunek Q_b [równanie (6)].

Podamy tylko kilka zastosowań woltochronokulometrii na Wydziale Chemii UW. Była ona zastosowana, między innymi, do badań układu $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}(\text{Hg})$ w wodnych roztworach $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ [37]. Wyznaczone zostały parametry kinetyczne tej reakcji ($-\log k_s^{\text{ap}} \approx 4,1$, $\alpha n \approx 1,7$ i $\beta n \approx 0,16$). Woltochronokulometria była użyta także w badaniach układu $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{Hg})$ zarówno procesów elektroredukcji Cd^{2+} jak i utlenienia amalgamatu kadmu w obecności zaadsorbowanych alifatycznych alkoholi i kwasów [38]. Analizowana była w tych badaniach rola czynnika sterycznego w procesach elektrodowych przebiegających na elektrodach pokrytych adsorbatem. Ustalono, że reakcja przebiega w warstwie wewnętrznej, a kompleks aktywny jest tworzony przez zastąpienie r^\ddagger molekuł wody z powierzchni. Z eksperymentu uzyskiwany był, stosując oryginalną metodę badania, parametr r^\ddagger/r_i , gdzie r_i oznacza liczbę molekuł wody usuwanych z powierzchni przez jedną cząsteczkę adsorbentu.

Metoda ta była także wykorzystywana do badania elektroredukcji cytrynianowych kompleksów ołowiu(II) [39] na elektrodach rtęciowych z zaadsorbowanym n -heksanolem i n -heptanolem. Ustalana była w tych badaniach zależność pomiędzy stężeniem surfaktantu i szybkością reakcji elektrodowej przy stałym potencjale. Z tych zależności można było ustalić czynnik steryczny reakcji r^\ddagger/r_i równy $4,0 \pm 0,2$ dla badanej katodowej redukcji cytrynianowych kompleksów ołowiu(II) w obecności wyższych alkoholi alifatycznych. Mechanistyczna konsekwencja wzrostu rozmiarów reagenta może być powiązana z hamowaniem transportu dużych jonów reagenta przez warstwę powierzchniową cząsteczek inhibitora i większego obniżenia stężenia reagenta w warstwie powierzchniowej.

Również własności elektrochemiczne układu $\text{Ni}(\text{II}) - \text{CN}^-$ były badane tą metodą [40]. W tych badaniach zajmowano się, między innymi, wpływami warstwy podwójnej na proces elektroredukcji $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, a w szczególności na obniżenie fali elektroredukcji wywołane repulsyjnym wpływem warstwy podwójnej.

Woltochronokulometrię stosowano także w badaniach kinetyki elektrodowej w mieszanych rozpuszczalnikach. Jako przykład podajemy badania kinetyki układów $\text{Zn}(\text{II})/\text{Zn}(\text{Hg})$ i $\text{Pb}(\text{II})/\text{Pb}(\text{Hg})$ w mieszaninach wody z heksametylofosfortriamidem [41]. Stwierdzono drastyczne zmniejszenie stałej szybkości reakcji o około 3 rzędów wielkości, gdy stężenie organicznego rozpuszczalnika wzrastało od 0 do

1% objętościowego. Dalszy wzrost stężenia tego rozpuszczalnika nie powodował już istotnych zmian szybkości reakcji.

Woltochronokulometria była szczególnie przydatna także w badaniach procesów z udziałem reagentów wykazujących specyficzną adsorpcję na elektrodzie. Łobacz i współpracownicy [42] badali proces elektroredukcji kryptatowego kompleksu talu(I), $Tl(2,2,2)^+$, na elektrodach rtęciowych. Woltochronokulometryczne i typowe chronokulometryczne badania, obok woltamperometrii cyklicznej, pozwoliły wnioskować, że reakcja przebiega dwiema drogami zbliżonymi energetycznie: 1) dyfuzji z roztworu i 2) reagenta zaadsorbowanego. Zależności woltochronokulometryczne takiego procesu rejestrowane z opóźnieniem 1 ms integracji prądu wykazywały wzrost i spadek ładunku granicznego zamiast ładunku granicznego niezależnego od potencjału, wskazując na uczestnictwo w reakcji zaadsorbowanego reagenta.

Badania woltochronokulometryczne pozwoliły ustalić, że reakcja układu $Tl(2,2,2)^+/Tl(Hg)$ jest o około 2 rzędy wielkości wolniejsza niż reakcja elektrodowa układu $Tl^+(aq)/Tl(Hg)$, w której uczestniczy uwodniony jon talu(I).

Połączenie analizy zależności woltochronokulometrycznych rejestrowanych z 1-ms opóźnieniem i bez opóźnienia z symulacją cyfrową doprowadziło do uzyskania parametrów kinetycznych i charakterystyki adsorpcyjnej reagenta.

Tworzenie się maksimum na zależnościach woltochronokulometrycznych, rejestrowanych z pominięciem pierwszej milisekundy, było także wyjaśniane i analizowane w innej jeszcze pracy [43], a następnie wykorzystane do badania adsorpcji reagenta. Rejestrując zależności woltochronokulometryczne z pełną integracją Q_t i z pominięciem ładunku pierwszej milisekundy Q_{t-1} wyznaczono różnicę ładunków $\Delta Q = Q_t - Q_{t-1}$ w zależności od potencjału elektrody. Stosując symulację cyfrową, pokazano, że zależności ΔQ od potencjału, mające kształt fal, podają woltochronokulometryczną charakterystykę reagenta w stanie zaadsorbowanym. Dlatego ten sposób postępowania tworzy prostą metodę badania własności zaadsorbowanych reagentów.

Chociaż te badania dotyczyły kompleksu kryptatu $Tl(I)$, zjawiska i ich analiza opisane w omawianej pracy mogą znaleźć zastosowanie w przypadku innych układów, których reakcje elektrodowe są komplikowane adsorpcją elektroaktywnych reagentów.

Mimo że główne zastosowania woltochronokulometrii wiążą się z elektrodami rtęciowymi, to jednak nie wyklucza stosowania tej metody w przypadku stałych elektrod. Pewną niedogodnością w ich stosowaniu może być nagromadzenie się na powierzchni elektrody ewentualnych zanieczyszczeń, które mogą zmieniać jej własności. W przypadku elektrod rtęciowych pomiędzy poszczególnymi impulsami potencjałowymi powierzchnia elektrody rtęciowej była odnawiana.

W przypadku stałych elektrod pulsy potencjałowe powinny być krótkotrwałe, a czas między nimi dostatecznie długi, aby nastąpił przy powierzchni elektrody powrót do początkowego stężenia zaburzonego przez impuls potencjałowy. Ten

warunek nie jest trudny do realizacji, natomiast trudniejsze może być utrzymanie w niektórych roztworach powierzchni elektrody w stanie czystym.

Szersze zastosowanie elektrod stałych pozwoliłoby wykorzystać istotne zalety woltochronokulometrii w dalszych badaniach reakcji elektrodowych, szczególnie z uczestnictwem zaadsorbowanych reagentów.

Można sądzić, że pomiary kulometryczne w różnych wersjach metodycznych będą się nadal rozwijać. W szczególności może się rozwijać metodologia mikro-kulometryczna oraz metody uwzględniające transport w ograniczonych obszarowo układach. Może się to wiązać z postępowaniem badań, szczególnie w elektrokatalizie i bio-elektrochemii, a także wynikać ze stosowania nowych środowisk reakcji.

Mam nadzieję, że w nowych badaniach będą uczestniczyć, jak dotychczas, także pracownicy Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Z. Galus, *Fundamentals of Electroanalytical Analysis*, Wyd. 2 (popr.), Ellis Horwood, PWN, New York i Warszawa 1994.
- [2] L. Szebellédy, Z. Somogyi, *Z. Anal. Chem.*, 1938, **112**, 313, 323, 332, 385, 391, 395, 400.
- [3] K. Sykut, *Zastosowanie układu Br_2/Br^- w mikrokulometrii*, UMCS, Lublin 1959.
- [4] K. Kalinowski, *Przem. Chem.*, 1954, **10**, 73.
- [5] W. Jędrzejewski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1957, **2**, 453.
- [6] J. Małyżsko, *Wiad. Chem.*, 2011, **65**, 5, 346.
- [7] A. Hulanicki, R. Karwowska, *Chem. Anal.*, 1973, **18**, 709.
- [8] W. Jędral, A. Hulanicki, *Conference on Coulometric Analysis, Matrafüred*, 1978, s. 251.
- [9] A. Hulanicki, W. Jędral, *Anal. Chim. Acta*, 1978, **100**, 399.
- [10] S. Głąb, A. Hulanicki, *Conference on Coulometric Analysis, Matrafüred*, 1978, s. 221.
- [11] A. Hulanicki, S. Głąb, W. Jędral, *Analyst*, 1986, **111**, 355.
- [12] A. Hulanicki, S. Głąb, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1990, **337**, 512.
- [13] S. Głąb, A. Hulanicki, *Talanta*, 1989, **36**, 519.
- [14] A. Hulanicki, W. Jędral, J. Piotrowska, M. Tomaszewska, *Mikrochim. Acta (Wien)*, 1982, **1**, 203.
- [15] W. Pawłowski, W. Jędral, *Chem. Anal.*, 1980, **25**, 151.
- [16] B. Just, W. Pawłowski, *Chem. Anal.*, 1985, **30**, 803.
- [17] W. Pawłowski, B. Just-Brochocka, *Chem. Anal.*, 1988, **33**, 717.
- [18] W. Pawłowski, B. Just-Brochocka, P. Mościbroda, E. Więckowska, *Chem. Anal.*, 1992, **37**, 387.
- [19] A. Hulanicki, *Conference on Coulometric Analysis, Matrafüred*, 1978, s. 85.
- [20] S. Głąb, E. Skrzydlewska, A. Hulanicki, *Talanta*, 1987, **34**, 411.
- [21] S. Głąb, U. Nowicka, *Mikrochim. Acta (Wien)*, 1987, **11**, 229.
- [22] S. Głąb, A. Hulanicki, *Talanta*, 1981, **28**, 183.
- [23] S. Głąb, A. Hulanicki, U. Nowicka, *Talanta*, 1992, **39**, 1555.
- [24] S. Głąb, M. Maj-Żurawska, P. Łukomski, A. Hulanicki, A. Lewenstam, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **273**, 493.
- [25] E. Woźnica, W. Jędral, K. Maksymiuk, A. Michalska, *praca w przygotowaniu*.
- [26] W. Kemula, A. Cisek, *Roczniki Chem.*, 1954, **28**, 275.
- [27] W. Kemula, J. Kornacki, *Roczniki Chem.*, 1962, **36**, 1835.
- [28] A.T. Hubbard, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1973, **3**, 201.

- [29] K. Miecznikowski, M. Chojak, W. Stepińska, M. A. Malik, P. J. Kulesza, J. Solid State Electrochem., 2004, **8**, 868.
- [30] M.A. Malik, P. J. Kulesza, R. Marassi, F. Nobili, K. Miecznikowski, S. Zamponi, Electrochim. Acta, 2004, **49**, 4253.
- [31] O. Makowski, B. Kowalewska, D. Szymańska, J. Stroka, K. Miecznikowski, B. Pałys, M.A. Malik, P. J. Kulesza, Electrochim. Acta, 2007, **53**, 1235.
- [32] M.A. Malik, K. Miecznikowski, P.J. Kulesza, Electrochim. Acta, 2000, **45**, 3777.
- [33] P.J. Kulesza, K. Miecznikowski, A.M. Malik, M. Gałkowski, M. Chojak, K. Caban, A. Więckowski, Electrochim. Acta, 2001, **46**, 4065.
- [34] P. Kietlińska, M. Królikowski, A. Dobrzeńska, R. Jurczakowski, K. Miecznikowski, I.A. Rutkowska, J. Stroka, P.J. Kulesza, Z. Galus, Electrochim. Acta, 2011, **58**, 474.
- [35] F. Kimmerle, J. Chevalet, J. Electroanal. Chem., 1969, **21**, 237; J. Chevalet, F. Kimmerle, J. Electroanal. Chem., 1970, **25**, 275.
- [36] L. Gierst i współpracownicy, informacja prywatna.
- [37] J. Chlistunoff, Z. Galus, J. Electroanal. Chem., 1989, **267**, 105.
- [38] M. Gołędzinowski, L. Kišova, J. Lipkowski, Z. Galus, J. Electroanal. Chem., 1979, **95**, 43.
- [39] E. Muszalska, W. Górski, Z. Galus, J. Electroanal. Chem., 1990, **294**, 87.
- [40] M. Orlik, Z. Galus, J. Electroanal. Chem., 1990, **296**, 101.
- [41] J. Stroka, K. Maksymiuk, Z. Galus, J. Electroanal. Chem., 1984, **167**, 211.
- [42] M. Łobacz, M. Orlik, J. Stroka, Z. Galus, Electroanalysis, 2002, **14**, 1.
- [43] M. Łobacz, M. Orlik, J. Stroka, Z. Galus, Langmuir, 2002, **18**, 2765.

Praca wpłynęła do Redakcji 22 lipca 2015

